УДК 546.07 : 546.032.34

СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ

Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Разработан одностадийный процесс синтеза сорбента на основе $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$, способного селективно извлекать литий из хлоридных рассолов при температуре 20...40 °С.

До настоящего времени рассолы, встречающиеся на территории азиатского континента (Россия, Китай) не использовались для промышленного получения литиевых соединений. Применительно к рассолам России это объясняется как неблагоприятными климатическими условиями в местах их распространения, не позволяющими естественное гелиоконцентрирование рассолов (как, например, в Чили), так и сложным их составом, обусловленным большим содержанием хлоридов кальция и магния (до 450 г/л). Климатические условия Китая, в отличии от России, позволяют использовать возможность естественного гелиоконцентрирования, однако очень высокое содержание $MgCl_2$ в литиеносных рассолах Китая также не позволяет реализовать на практике это преимущество. Переработка таких рассолов, несмотря на высокое содержание LiCl в их составе (2,0...6,0 г/л), невозможна из-за отсутствия эффективной сорбционной технологии с использованием обратимого селективного сорбента. Как известно на сегодняшний день, ни один из селективных сорбентов для извлечения лития из высокоминерализованных хлоридных рассолов с pH 7,0, разработанных и разрабатываемых учёными различных стран мира не вышел на уровень масштабного промышленного использования.

Предлагаемые сорбенты либо имеют дорогостоящую матрицу и недостаточно устойчивы, как, например, сорбенты с ионной памятью на основе MnO_2, либо проявляют высокую обменную емкость только в щелочной среде [1–3].

С нашей точки зрения наиболее перспективными сорбентами в настоящее время являются соединения на основе гидроксида алюминия, как универсального поглотителя лития. Впервые возможность использования сорбента состава $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ при включении его в поры макропористой ионообменной смолы для извлечения лития из рассолов была показана в американских патентах еще в 70-х годах прошлого века. В ИХТТиМС СО АН СССР в конце 80-х годов были созданы научные основы сорбционной технологии при использовании сорбента $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ (сокращенно ДГАЛ-С1), синтезированного в неравновесных условиях из LiCl и дефектных форм гидроксида алюминия [4]. Дефектное состояние гидроксида алюминия было смоделировано путём механической активации кристаллического $Al(OH)_3$ в аппаратах центробежно-планетарного типа. При его взаимодействии с растворами хлорида лития полученный ДГАЛ-Cl наследует дефектное состояние матрицы и представляет собой интеркаляционное слоистое соединение, сорбционные свойства которого базируются на способности отдавать часть LiCl (30...40 % от валового состава) при обработке водой и восстанавливать свой первоначальный состав при обработке концентрированными растворами LiCl или литийсодержащими рассолами с высоким хлоридным фоном. Таким образом, взаимодействие по реакции:

$$LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O+pH_2O\rightarrow \rightarrow xLiCl+(1-x)LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}(m+p)H_2O, \quad (1)$$

протекающее в водной среде, – это стадия десорбции LiCl, а обратное взаимодействие, протекающее при обработке сорбента литийсодержащим рассолом,

$$(1-x)LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}(m+p)H_2O+xLiCl\rightarrow \rightarrow LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O+pH_2O \quad (2)$$

– это стадия сорбции LiCl.

Отличительной чертой предлагаемого сорбента является его селективность, так как место лития в этом соединении не может занимать никакой другой элемент.

К настоящему времени ЗАО "Экостар-Наутех", продолживший работы в этом направлении, располагает 4-мя патентами на способы синтеза сорбента из LiCl и $Al(OH)_3$, однако масштабное промышленное его производство затруднено из-за отсутствия надежных высокопроизводительных активаторов планетарного или центробежного действия [5–9]. Прошедший опытно-промышленную проверку один из способов синтеза ДГАЛ-С1, основанный на анодном растворении металлического алюминия в растворе LiCl [6], является дорогостоящим, так как требует для своего осуществления большого расхода электроэнергии, а также использования дорогостоящего высокочистого металлического алюминия.

С целью исключения вышеперечисленных недостатков нами разработан простой способ синтеза ДГАЛ-С1, не требующий сложного оборудования и больших затрат. Он основан на взаимодействии раствора $AlCl_3$ с гидроксидом или карбонатом лития по реакциям:

$$2AlCl_3+6LiOH\rightarrow LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O\downarrow+5LiCl \quad (3)$$

$$2AlCl_3+3Li_2CO_3+6HOH\rightarrow \rightarrow LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O\downarrow+5LiCl+3CO_2\uparrow+3H_2O. \quad (4)$$

В обоих случаях получается дефектное плохо окристаллизованное соединение с неупорядоченной структурой, о чем свидетельствует уширение основных рефлексов, как видно из дифрактограмм, приведенных на рис. 1. Химический состав полученных соединений отвечает валовой формуле $LiCl{\cdot}(2,5–3,0)Al(OH)_3{\cdot}(2–4)H_2O$, что также свидетельствует о неупорядоченности структуры, поскольку полученные образцы монофазны. Следует отметить, что соединение $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ стехиометрического состава с упорядоченной кристаллической структурой обладает очень слабыми сорбционными свойствами.

При сливании растворов $AlCl_3$ и LiOH реакция (3) протекает практически мгновенно с выделением тепла. Пульпа разогревается до температуры 40...50 °С. Реакция (4), наоборот, требует подвода тепла, так как карбонат лития является малорастворимым соединением (растворимость при 25 °С составляет 1,26 г на 100 г воды) и для завершения реакции необходимо не менее 2–3-х ч. Условия получения ДГАЛ-Cl в зависимости от pH и состава реакционной смеси представлены на рис. 2, из которого следует, что характер обеих кривых идентичен. В результате протекания реакций (3) и (4) образуется чистый концентрированный раствор хлорида лития с концентрацией 100...200 г/л. Процесс можно сделать замкнутым, если образовавшийся раствор LiCl конвертировать в LiOH или Li_2CO_3.

В первом случае это возможно осуществить методом мембранного электролиза, однако при этом в качестве побочных продуктов образуются газообразные хлор и водород, которые требуют утилизации, что усложняет этот процесс [10]. Проще из образовавшегося по реакции (4) раствора LiCl осадить карбонат лития с помощью соды и возвратить его в голову процесса. Получение ДГАЛ-С1 по реакции (4) является более экономичным с учётом того факта, что Li_2CO_3 гораздо дешевле, чем LiOH.

В результате утилизации раствора LiCl путем осаждения из него карбоната лития раствором соды по реакции

$$5LiCl+2,5Na_2CO_3\downarrow 2,5Li_2CO_3 +5NaCl \quad (5)$$

2,5 моля Li_2CO_3 из 3-х, затраченных на проведение реакции (4), можно возвратить в голову процесса, существенно повысив тем самым коэффициент полезного использования карбоната лития, в результате чего для получения 1 моля сорбента по реакции (4) потребуется всего 0,5 моля карбоната лития. Способы синтеза сорбента с использованием LiOH и Li_2CO_3 запатентованы [11, 12].

Проведением реакции (3) в укрупненном масштабе получено ~30 кг сухого порошка сорбента. Состав сорбента отвечал формуле $LiCl \cdot 2{,}6Al(OH)_3 \cdot 4H_2O$ и содержал, % мас.: структурносвязанный LiCl –12,8; $Al(OH)_3$ –61,5; H_2O – 21,7. Содержание "свободного" LiCl, оставшегося в составе осадка от неотмытого маточника, составляло ~4 % мас. С использованием поливинилхлоридной смолы в качестве связующего материала и метиленхлорида в качестве растворителя смолы был получен гранулированный сорбент размером 1...2 мм. Количество ДГАЛ-Cl в гранулах составляло ~92 % [9].

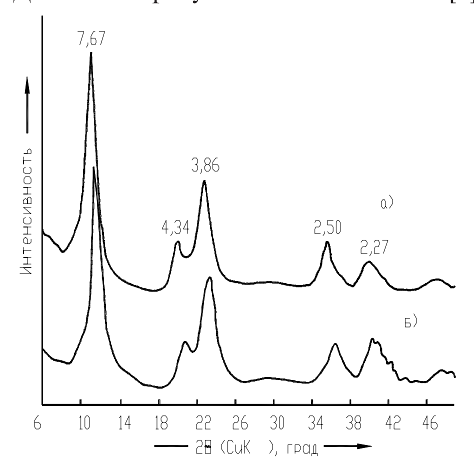


Рис. 1. *Дифрактограммы ДГАЛ-Cl, полученных: а) по реакции (3) и б) реакции (4)*

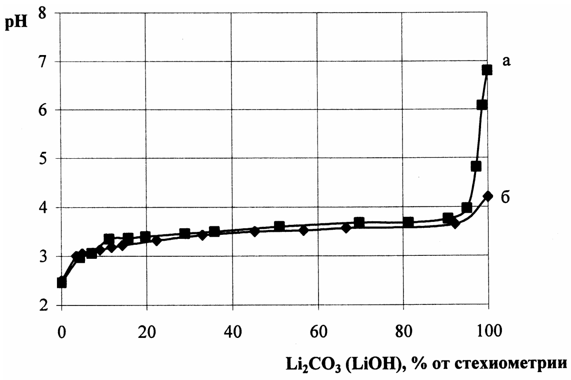


Рис. 2. *Зависимость pH пульпы от количества твёрдого: а) Li_2CO_3 или б) LiOH, введённых в 0,5 М раствор $AlCl_3$ при комнатной температуре*

На рис. 3 представлены кинетические кривые десорбции лития водой с сорбента при 50 °С и последующей сорбции лития при комнатной температуре из рассола с общей минерализацией 450 г/л и содержанием LiCl, равным 2 г/л. Как видно из рис. 3, емкость сорбента в значительной степени зависит от времени контакта сорбента с рассолом и для достижения полной обменной емкости сорбента, которая составляет ~7 мг лития на грамм сорбента, необходим суточный контакт рассола с сорбентом. То есть насыщение сорбента литием – это достаточно медленный процесс, который лимитируется внутридиффузионным торможением при диффузии ионов лития вглубь гранул. Однако емкость сорбента является функцией не только времени контакта сорбента с рассолом, но и содержания лития в последнем. На рис. 4 представлена зависимость обменной емкости сорбента от концентрации LiCl в рассоле при времени сорбции 3 ч. Видно, что чем выше концентрация LiCl в рассоле, тем выше обменная емкость сорбента и при содержании в рассоле около 6 г/л LiCl она может составить около 50 % полной обменной емкости.

С использованием указанного сорбента проведены два этапа испытаний на установке промышленного типа по селективному извлечению лития из природных хлоридных рассолов Цин Хай КНР с получением в качестве конечного продукта карбоната лития. Испытания проведены на колонках диаметром 150 мм и высотой 1500 мм со стационарным слоем сорбента. В процессе двух этапов испытаний переработано около 6 $м^3$ рассола следующего состава, г/л: LiCl – 5,75; NaCl – 23,1; KCl – 19,1; $MgCl_2$ –349,2; $CaCl_2$ – 2,24; SO_4^{2-} – 2,30; $B_4O_7^{2-}$ – 1,20; сумма солей 402,9 г/л. Показатель *R*, равный отношению концентраций магния к литию, составляет 93 (содержание $CaCl_2$ в рассоле невелико и практически не влияет на величину *R*). Результаты испытаний показали, что средняя величина динамической обменной емкости сорбента за 3 ч сорбции составила 3,6 г/кг (или 2,7 кг на 1 $м^3$ сорбента), что соответствует ~51 % от величины равновесной статической емкости сорбента.

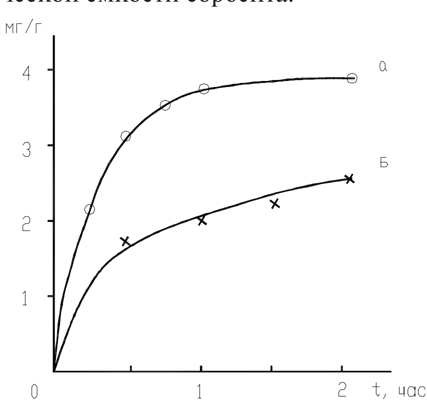


Рис. 3. *Кинетические кривые: а) десорбции лития водой (Ж:Т=10, t=50 °С) и б) сорбции лития из рассола (LiCl=2 г/л, Σ солей – 450 г/л, t = 25 °С)*

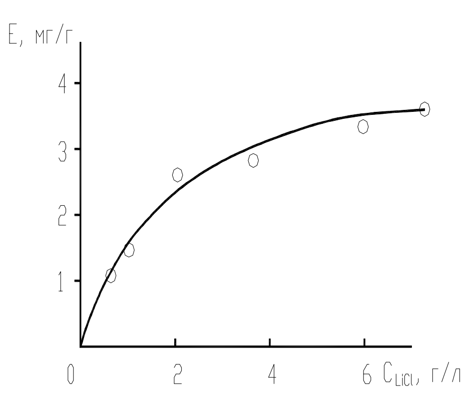


Рис. 4. *Зависимость обменной емкости сорбента от концентрации LiCl в рассоле. Время сорбции 3 часа. t=25 °С, Σ солей – 450 г/л*

В условиях ведения процесса, направленных на насыщение сорбента, степень извлечения лития из рассола стабильно составляла 80 %. Однако, как показали испытания, она может быть повышена либо за счет уменьшения количества обрабатываемого рассола, либо за счет увеличения числа ступеней контакта сорбента с рассолом. На стадии десорбции лития с сорбента получено ~ 4,5 $м^3$ элюатов, в которых концентрация LiCl составила 4,5...6,0 г/л, а суммарное содержание солей 8,4...15,5 г/л.

В таблице приведены содержания и соотношения количеств лития и магния в исходном рассоле и элюатах до и после их очистки от магния с использованием оборотного карбоната лития.

Таблица. *Содержание хлоридов лития и магния в рассоле и элюатах после десорбции LiCl с сорбента*

Наименование растворов	I этап (2002 г)				II этап (2004 г)			
	LiCl	$MgCl_2$	$R=C_{Mg}:C_{Li}$	Σ солей	LiCl	$MgCl_2$	$R=C_{Mg}:C_{Li}$	Σ солей
Исходный рассол	5,75	349,2	93	403	5,75	349,2	93	403
Элюат после десорбции лития с сорбента	6,0	9,0	2,3	15,5*	4,5	3,8	1,3	8,4*
Элюат после очистки от магния	14,0	0,25	0,02	14,25	7,6	0,20	0,04	7,8

Из таблицы следует, что составы элюатов, как на первом так и на втором этапе испытаний стабильно воспроизводятся. Специальными приёмами на втором этапе удалось существенно снизить относительное содержание $MgCl_2$ в составе элюатов, тем самым снизить показатель *R* с 2,3 до 1,3 и ниже. В свою очередь это позволило сократить расход оборотного карбоната лития, используемого для осаждения магния. Дочистку полученных элюатов от магния, щелочноземельных элементов и сульфат-ионов осуществляли с помощью известных приемов, уже нашедших применение в промышленной практике очистки хлоридных растворов. Попутным продуктом, который получается при химической очистке элюатов от магния и кальция, является основной карбонат магния, содержащий ~30 % мас. Mg и 1,5 % мас. Са, который после прокаливания может быть использован в строительной индустрии для нужд региона [13].

Очищенный элюат далее концентрировали до содержания ~ 150 г/л LiCl и из него осаждали карбонат лития путём добавления раствора соды при температуре ~ 90 °С. Отфильтрованный, промытый и высушенный Li_2CO_3 содержал 99,6 % основного вещества. Получение более чистого карбоната лития возможно путём дальнейшей его очистки через электрохимическую конверсию с получением моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты [14] и последующей его карбонизации.

Заключение

Таким образом, использование селективного к ионам лития сорбента, разработанного ЗАО "Экостар-Наутех", позволяет не только сбросить макроосиову рассола, но и повысить содержание LiCl в очищенных элюатах по сравнению с его содержанием в рассоле. Сорбент по селективной ёмкости при извлечении лития из высокоминерализованных рассолов с pH=4...6 не уступает известным сорбентам на основе оксида марганца, пригодным для извлечения лития только из морской воды, а также выигрывает в сроке службы, простоте синтеза и стоимости производства. В отличие от последних он более устойчив и не требует использования минеральных кислот для элюирования лития на стадии десорбции.

Новые одностадийные химические способы синтеза ДГАЛ-Cl с использованием LiOH и Li_2CO_3 позволяют реализовать эти процессы в промышленном масштабе с минимальными капитальными затратами и эксплуатационными расходами и организовать процесс промышленного производства ДГАЛ-Cl в безотходном варианте.

При реализации сорбционной технологии в промышленном масштабе элюаты после карбонатной очистки могут концентрироваться в естественных испарительных бассейнах, что вполне приемлемо для климатических условий Китая, где распространены рассолы, опробованные на демонстрационной сорбционной установке, сконструированной и изготовленной в ЗАО "Экостар-Наутех".

Принятые сокращения:

ИХТТИМС СО АН СССР – Институт химии твёрдого тела и переработки минерального сырья Сибирского отделения Академии Наук СССР (в настоящее время Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук);

ДГАЛ-Cl – хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия и лития;

Ж:Т – отношение жидкой фазы к твёрдой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольхин В.В., Пономарёв Е.И., Золотавин В.А. Влияние способа гранулирования на сорбционные свойства гидратированных окислов металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1. – № 9. – С. 1573–1578.
2. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А. Ионоселективные катиониты для селективной сорбции лития // В кн.: Химия и технология неорганических сорбентов. – Пермь: Политехнический институт, 1980. – С. 67–71.
3. Мясоедов Б.Ф., Сенявин М.М., Хамизов Р.Х., Руденко Б.А. Перспективные направления по созданию техники и технологии для переработки минерального и техногенного сырья // Тр. Всес. научно-техн. конф. памяти чл.-кор. В.И. Ревнивцева / Всес. научно-исслед. и проектн. ин-т механ. обраб. полезн. ископ. Механобр. – СПб., 1991. – С. 218–231.
4. Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 243–253.

5. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$ для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 249–259.

6. Пат. 2028385 РФ. МПК[7] B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов. / Н.П. Коцупало, Л.Л. Ситникова, Л.Т. Менжерес. Заявл. 25.05.92. Опубл. 09.02.95. Бюл. № 4.

7. Пат. 2089500 РФ. МПК[6] C01F 7/04, C01D 15/00. Способ получения кристаллического алюмината / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало. Заявл. 08.12.94. Опубл. 10.09.97. Бюл. № 25.

8. Пат. 2113405 РФ. МПК[6] C01F 7/04, C01D 15/00. Способ получения алюмината лития / Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес, В.И. Титаренко, А.Д. Рябцев. Заявл. 09.07.97. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.

9. Пат. 2050184 РФ. МПК[6] C01J 20/20, 20/30. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Л.Б. Орлова. Заявл. 11.02.93. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.

10. Рябцев А.Д., Кишкань Л.Н., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 61–69.

11. Пат. 2223142 РФ. МПК[7] B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 21.11.2001. Опубл. 10.02.2004. Бюл. № 4

12. Полож. решение по заявке 2002133821 РФ. МПК[7] B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 05.12.2002

13. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы – сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Вып. 11. – С. 539–546.

14. Пат. 2196735 РФ. МКИ[7] C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявлен 26.07.2001. Опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.

УДК 546.623..34